

УДК 522.648

РЕОЛОГІЯ СУСПЕНЗІЙ НА ОСНОВІ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Р.В. Мілоцький

Студент*

Контактний тел.: 066-637-37-57

О.В. Миронюк

Кандидат технічних наук, асистент*

Контактний тел.: (044) 528-60-36; 067-936-00-63

E-mail: airshape@ukr.net

І.В. Земляной

Аспірант*

Контактний тел.: (044) 450-89-01

E-mail: izemlyanoi@ukr.net

Т.А. Караваев

Доцент

Кафедра товарознавства та експертизи непродовольчих
товарів

Київський Національний торговельно-економічний
університет

вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156

Контактний тел.: (044) 513-33-48

E-mail: karavayev@meta.ua

В.А. Свідерський

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

*Кафедра хімічної технології композиційних матеріалів

Національний технічний університет України "Київський

політехнічний інститут"

пр. Перемоги 37, корп. 21, к. 306, м. Київ 03056

Контактний тел.: (044) 406-86-05

E-mail: xtkm@ntu-kpi.kiev.ua

Розглянуто взаємозв'язок між властивостями поверхні та гранулометричним складом різновидів кальциту і характером течії їх суспензій різної концентрації. Встановлені основні фактори, які визначають положення критичних точок на реограмах типу $\eta=f(\Phi)$, запропоновано критерій оцінки ступеня відхилення характеру течії від ідеального

Ключові слова: реологія, кальцит, в'язкість, критична концентрація

Рассмотрена взаимосвязь между свойствами поверхности и гранулометрическим составом разновидностей кальцита и характером течения их суспензий. Установлены факторы, определяющие положение критических точек на реограмах типа $\eta=f(\Phi)$, предложен критерий оценки отклонения характера течения от идеального

Ключевые слова: реология, кальцит, вязкость, критическая концентрация

The relationship between surface and granulometric properties of the calcite of various origin, and the nature of the flow of suspensions on different concentrations are examined. The key factors that are determine the position of the critical points on the rheograms of $\eta = f(F)$ type are identified, the criterion of deviation estimation of flow character from the ideal is offered

Keywords: rheology, calcite, viscosity, critical concentration

Вступ

Кальцит у формі осадової крейди та дробленого мармуру широко використовується у виробництві лакофарбових матеріалів в якості інертного наповнювача. Проблема точного регулювання реологічних властивостей подібних матеріалів виникає при використанні спеціальних методів нанесення покриттів: пневматичного (для одержання рельєфних покриттів), друкарського (струменевий, крапельний друк); при нанесенні покриттів на вертикальні субстрати; при одержанні структурних покриттів. Окрім того, проблема коректування реологічних параметрів суспензій існує і у ви-

падках коливання якості сировини від партії до партії, або при переході до сировини іншого постачальника.

Велика кількість робіт з моделювання реологічних властивостей суспензій на основі карбонату кальцію присвячена дослідженню модельних систем: це хімічно осажені матеріали з регульованою гранулометриєю та співвідношенням l/d [1] або системи з розподілом часток близьким до монодисперсного [2]. При цьому відчувається відсутність робіт присвячених розгляду реальних технічних продуктів, які використовуються в якості наповнювачів лакофарбових систем.

Таким чином, актуальним є створення загального підходу до моделювання властивостей карбонатних

суспензій на основі присутніх на сучасному ринку продуктів – полідисперсних систем з різною здатністю до взаємодії з рідкою водою. Основою цього підходу є встановлення основних факторів (параметрів дисперсних наповнювачів), які визначають реологічну поведінку карбонатних суспензій.

Метою даної роботи є оцінка взаємозв'язку між властивостями дисперсних карбонатних матеріалів та реологічними властивостями їх суспензій.

Для досягнення даної мети в роботі поставлено наступні задачі: встановлення ряду фізико-хімічних властивостей сировинних матеріалів (енергетичний стан поверхні, її розвиненість, гранулометричні характеристики); встановлення залежності між реологічними показниками суспензій та їх об'ємною концентрацією; виділення основних факторів, які визначають реологічну поведінку подібних суспензій.

Матеріали та методи

Реологічний аналіз суспензій матеріалів виконано за допомогою приладу Rheotest II, гранулометричні параметри матеріалів визначалися за допомогою оптичної мікроскопії (мікроскоп Konus Accademy з цифровою камерою), значення питомої поверхні – методом адсорбції гелію в динамічних умовах, енергетичний стан поверхні характеризувався за допомогою кута змочування водою за методикою наведеною в [3]. Для визначення питомого вільного об'єму та вологопоглинання матеріалу в статичних умовах використовувалися відомі методики ([4] та [5] відповідно).

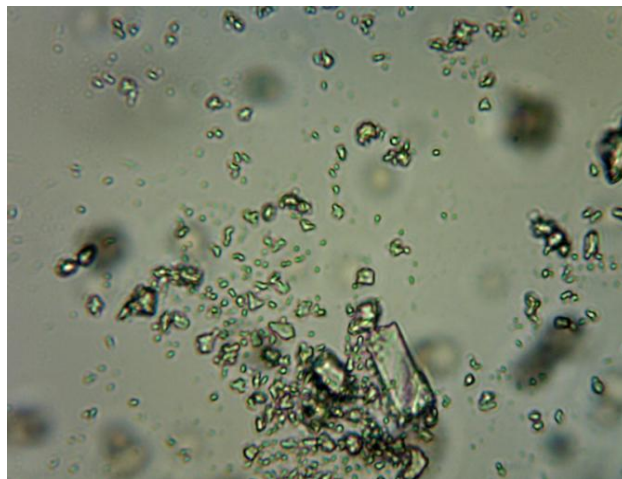
В якості матеріалів для аналізу обрано 3 зразки широкоживаних в лакофарбовій промисловості наповнювачів – осадової крейди (позначення КР1 та КР2) та дробленого мармуру (МР).

Результати та обговорення

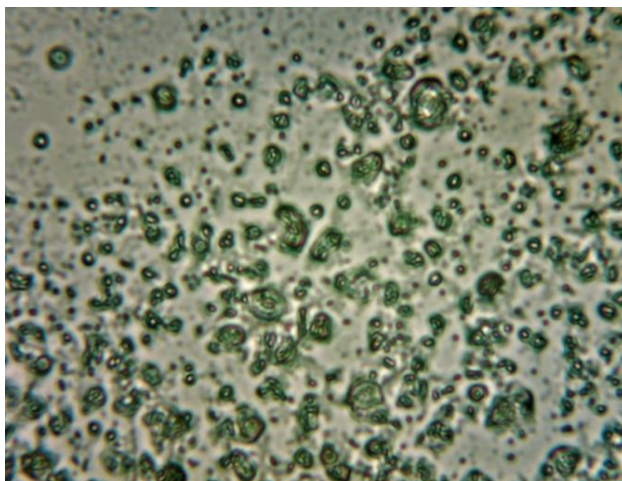
За морфологічними ознаками частки наповнювачів можна розташувати в порядку зниження ступеня кристалічності (і збільшення агрегованості) в ряд МР – КР2 – КР1 (див. Рис. 1). Частинки мармуру є добре окристалізованими уламками, з рівними краями, співвідношення l/d варіюється на рівні 1,0:1,0..1,8; частинки матеріалу КР2 мають більш скруглені краї, співвідношення l/d – в межах 1,0:1,2..2,3; частинки матеріалу КР1 – дуже близькі до сферичних, сильно агреговані, l/d в межах 1,0:1,0..1,1.

Обрані матеріали характеризуються достатньо широким розподілом гранулометричних та поверхневих характеристик (Табл.1), що свідчить про правильність вибору об'єктів дослідження для встановлення реологічних закономірностей в широкому діапазоні.

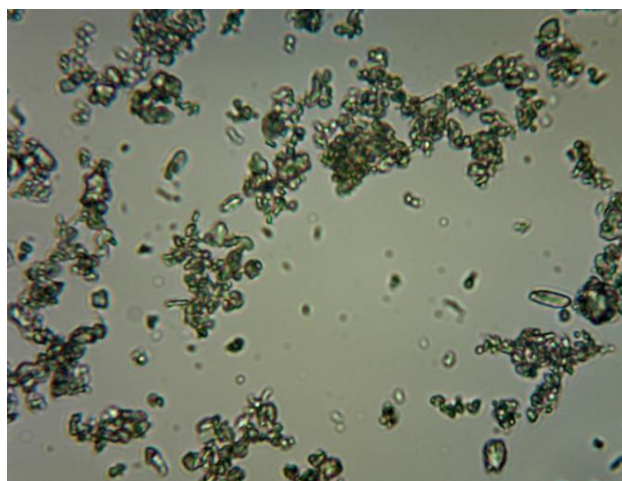
Властивості поверхні матеріалів тісно пов'язані з їх гранулометричними характеристиками (Табл.1): питома поверхня матеріалів збільшується у відповідності до зменшення середнього розміру частинок ($d_{50\%}$). Це збільшення непропорційне внаслідок присутності в зразках КР 1 та КР2 глинистої компоненти.



а



б



в

Рис. 1. Мікроструктура дисперсних кальцитів (збільшення *1000): а – МР; б – КР1; в – КР2.

Таблиця 1

Властивості поверхні та гранулометрія карбонатів

Матеріал	Питома поверхня (БЕТ), м ² /г	Вологопоглинання, мас. %	Середній розмір частки, мкм	Питомий вільний об'єм, об. %	Вміст глинистих домішок, мас. %	Крайовий кут змочування водою, град.
КР1	3,35	3,80	3,2	35,9	4,0	31
КР2	1,93	0,88	3,8	30,3	3,8	35
МР	1,18	0,41	6,2	24,1	0,0	23

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}} \right)^{-[\eta]\Phi_{max}}$$

де η – ефективна в'язкість суспензії; η_0 – в'язкість чистого розчинника; Φ – об'ємний вміст дисперсної фази; Φ_{max} – максимальний об'ємний вміст дисперсної фази (вільний об'єм упаковки); $[\eta]$ – істинна в'язкість.

Вологопоглинання, яке є інтегральною характеристикою здатності матеріалу до взаємодії з пароподібною водою, підвищується в ряді МР – КР2 – КР1. Це свідчить про вирішальний вплив розміру часток (розвиненості поверхні) та вмісту глинистих домішок на спорідненість поверхні дисперсного матеріалу до води. Віднесення цього показника до ступеня розвиненості поверхні дозволяє наближено розрахувати кількість адсорбованих молекулярних шарів води: для матеріалу КР1 – 39; КР2 – 8; для найменш активного МР – 4.

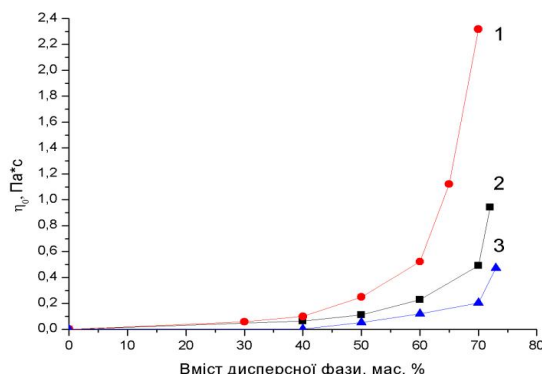
Показник питомого вільного об'єму упаковки частин є параметром, який визначає кількість умовно не зв'язаної води, заключеної в міжчастковому просторі. Слід звернути увагу, що не дивлячись на підвищену кількість часток неправильної форми у МР, він має найменші значення питомого вільного об'єму, а КР1 – найбільше. Цей факт пояснюється поступовим підвищенням ступеня агрегації при переході від матеріалу МР до КР2 та КР1, що також добре видно на наведених вище знімках їх мікроструктури.

Реологічні характеристики водних суспензій дисперсних матеріалів тісно пов'язані з характеристиками геометричної конфігурації їх частинок, їх гранулометричного розподілу та спорідненості до води. Велику теоретичну та практичну цінність мають залежності реологічних параметрів (меж зсуву та критичних в'язкостей) від вмісту дисперсної фази в суспензії, оскільки вони дозволяють встановити кількісний взаємозв'язок між поверхневими та геометричними властивостями дисперсних частинок та характером течії їх суспензій, застосувавши існуючі математичні підходи до опису цього процесу: Муні [6], Крейгера [7] та ін.

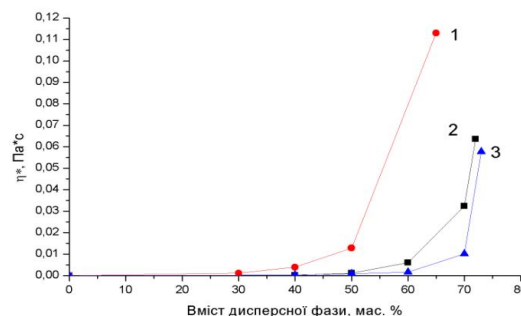
В даній роботі розглянуто залежності двох реологічних параметрів двохкомпонентних суспензій карбонат-вода (шведівська та бінгамівська в'язкості) від масової концентрації дисперсної фази (Рис. 2). Суспензії на основі матеріалу КР1 характеризуються найнижчими значеннями критичних концентрацій за в'язкостями (Табл. 2), а на основі матеріалу МР – найвищими.

Однією з цінних характеристик суспензій є значення істинної в'язкості (intrinsic viscosity [8], коефіцієнт форми часток), з рівняння Ейнштейна та його нелінійної форми - рівняння Крейгера:

Значення параметру істинної в'язкості залежить від таких факторів як форма часток та розмір їх сольватних оболонок. Параметр $[\eta]$ для системи з твердими сферичними монодисперсними частками становить 2,5. Відхилення від цього значення може бути використано як міра відмінності реальної системи від ідеальної, при цьому слід враховувати такі фактори як середнє співвідношення l/d частинок в системі, схильність до агрегування та їх гідратаційну здатність.



а



б

Рис. 2. Залежність в'язкості суспензій від вмісту дисперсної фази: а – шведівська (статична) в'язкість; б – бінгамівська (динамічна) в'язкість; 1 – КР1; 2 – КР2; 3 – МР.

Характерною особливістю суспензій кальциту є нижчі значення критичної концентрації за динамічною в'язкістю ніж за статичною. Практично, це означає що система при збільшенні ступенів наповнення скоріше втрачає здатність текти при високих швидкостях зсуву, ніж при низьких, а отже виявляє неньютонівську дилатантну поведінку. Основою цього явища є утворення при високих швидкостях зсуву дрібних агрегатів частинок внаслідок їх динамічного „затискування” [8]. Відповідно, це явище проявляється в більшому ступені у високоагрегованих системах.

Зокрема, матеріал КР1, який виявляє найбільше значення ступеня агрегованості характеризується найбільшою відмінністю в значеннях критичних в'язкостей, в той час як порівняно менш агреговані КР2 та МР – меншу.

Таблиця 2

Реологічні характеристики суспензій

Матеріал	Критична концентрація, мас. %		Істина в'язкість [η]
	за статичною в'язкістю	за динамічною в'язкістю	
КР1	59	50	6,4
КР2	68	67	5,5
МР	71	69	4,2

Відповідно до цього, в ряді КР1 – КР2 – МР параметр істинної в'язкості збільшується і є максимальним до сильно агрегованої крейди КР1. Слід звернути увагу на те, що не дивлячись на найнижчі значення l/d

у цього матеріалу, вирішальним фактором, який визначає характер реологічної кривої є саме його висока спорідненість до рідкої води, що зумовлює підвищену агрегацію часток. Показники критичних концентрацій матеріалів КР2 та МР дуже близькі: вплив більшої здатності до гідратації у крейди в порівнянні з мармуром нівелюється формою часток. В той же час, значення істинної в'язкості ($[\eta]$) матеріалу МР значно нижчі, що обумовлюється порівняно слабкою розвиненістю сольватних оболонок.

Висновок

Встановлено, що водним суспензіям карбонатів кальцію – осадової крейди та дробленого мармуру притаманна дилатантна поведінка з характерними критичними концентраціями за статичною та динамічною в'язкостям. Ці значення залежать, в першу чергу, від спорідненості поверхні цих дисперсних матеріалів до рідкої води, а також, в другу чергу, геометрії їх частинок. Визначено, що суспензії осадової крейди, як матеріалу з більшою спорідненістю до води у порівнянні з дробленим мармуром, мають нижчі значення критичних концентрацій.

В якості кількісної кумулятивної оцінки ступеня відхилення поведінки системи від ідеальної (сферичної монодисперсної) запропоновано використовувати значення істинної в'язкості $[\eta]$, яка розраховується за рівнянням Крейгера. Показано, що ця характеристика є досить чутливою до зміни ступеня агрегованості частинок матеріалу.

Література

1. Egres R.G., Wagner N.J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition // Society of rheology. - Journal of rheology, 2005. – no. 49, is.3. – P. 719-746
2. Kalman D.P., Rosen B.A., Wagner N.J. Effects of Particle Hardness on Shear Thickening Colloidal Suspension Rheology // The XV International congress on rheology, 2005 – American institute of Physics. – P. 1408-1410
3. Chibowski E. Theory and practice of thin-layer wicking / E. Chibowski, F. Gonzalez-Caballer // Langmuir. – 1993. - Vol. 9, Is.1. - P 330–340
4. Сви́дерский В.А. Оптимизация структуры композиционного материала за счёт удельного содержания наполнителя и его пространственной конфигурации в матрице / В.А. Сви́дерский, А.В. Миронюк // Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції „Строїмхімія-2008”, (Київ, 16-18 квітня 2008 р.)/ МВЦ. – К.:МВЦ, 2008. – С. 109-121.
5. Карякина М.И Испитание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.:Химия, 1982. – 272 с.
6. Gregorova E., Pabst W., Bouchet J. Influence of particle shape on the viscosity of kaolin suspensions // Acta geodyn. Geomater., 2009. – vol.6, No. 1. – P. 101-109.
7. Quemada D. Rheological modelling of complex fluids // The european physical journal: Applied physics, 1998. – Vol.23, No.1. – P.110-127
8. Хо́даков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и её экспериментальное обоснование // Рос. хим. ж., 2003. – т. 47, № 2. – С. 34-44.